

DOCKET NO.: 256426US0X PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Cornelia BORGMANN

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP02/13418

INTERNATIONAL FILING DATE: November 28, 2002

FOR: IMPROVED PROCESS FOR THE PREPARATION OF BISPHOSPHITES

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

COUNTRY

Germany

APPLICATION NO

102 10 918.4

DAY/MONTH/YEAR

13 March 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP02/13418.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)



REC'D 30 DEC 2002

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 10 918.4
Anmeldetag: 13. März 2002
Anmelder/Inhaber: OXENO Olefinchemie GmbH,
Marl, Westf/DE
Bezeichnung: Verbessertes Verfahren zur Herstellung von
Bisphosphiten
IPC: C 07 F 9/6574

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 04. Juli 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Faust

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Best Available Copy

Verbessertes Verfahren zur Herstellung von Bisphosphiten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Bisphosphiten, die Dioxaphosphorinon-Bausteine enthalten.

5

Phosphite finden vielseitige Anwendungen in unterschiedlichen Bereichen. Von industrieller Bedeutung ist vor allem ihre Verwendung als Antioxidantien, als Hitzestabilisatoren in Polymeren wie PVC (= Polyvinylchlorid) und insbesondere als Liganden für Übergangsmetall-Katalysatoren.

Eine Übersicht zu den wichtigen Homogenkatalysatoren mit Phosphit-Liganden findet man beispielsweise in B. Cornils, W. A. Herrmann, Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds Vol. 1 & 2, VCH, Weinheim, 1996, Seiten 29-187, 465-486.

- 15 Von den homogenkatalysierten Reaktionen wurden die Hydrocyanierung und insbesondere Carbonylierungsreaktionen wie die Hydroformylierung nachhaltig durch Phosphit-Liganden beeinflusst. Eine Zusammenfassung über Rhodium-katalysierte Hydroformylierungen mit Phosphit-Liganden ist in P.W.N.M. van Leeuwen, C. Claver, Catalysis by Metal Complexes, Vol. 22 Rhodium Catalyzed Hydroformylation, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 20 2000, Seiten 35-62, 107-130, 145-188, 233-252, 253-280, abgefaßt worden.

Innerhalb der Gruppe der Phosphite sind chelatisierende Phosphite, insbesondere Bisphosphite, als Liganden für Metallkomplexe von besonderer Bedeutung. Dies beruht darauf, dass Bisphosphite stabilere Komplexe mit dem entsprechenden Zentralmetallatom 25 eingehen und dadurch dessen katalytische Eigenschaften langanhaltender mitbestimmen.

In DE 100 53 272.1 werden Bisphosphite mit Dioxaphosphorinon-Bausteinen beschrieben. In der dort beschriebenen Synthese werden Hydroxy-Verbindungen in Gegenwart der starken Base Butyllithium mit Phosphortrichlorid umgesetzt. Aufgrund des Gefährdungspotentials der 30 Selbstendzündlichkeit von Butyllithium an der Luft, sind besondere und aufwendige Maßnahmen bei dessen Handhabung erforderlich.

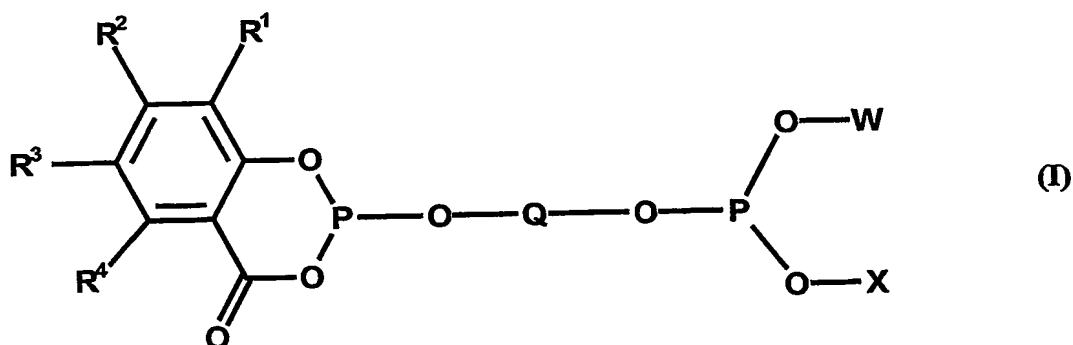
In BE 667 036 (Farbwerke Hoechst AG, 1966) wird der Baustein 2-Chlor-1,3-dioxa-2-phospha-anthracen-4-on durch Umsetzung von 2-Hydroxynaphthalin-1-carbonsäure mit Phosphortrichlorid erhalten. Das entstehende Chlorwasserstoffgas wird durch Erhitzen unter Rückfluss aus dem Reaktionsgemisch ausgetrieben. In einer zweiten Variante wird durch
 5 Zugabe von wässriger Natronlauge aus 2-Hydroxynaphthalin-1-carbonsäure zunächst das Dinatriumsalz erhalten, anschließend wird das Wasser durch eine azeotrope Destillation entfernt und schließlich das Dinatriumsalz mit Phosphortrichlorid umgesetzt. Die Nachteile bei diesem Verfahren sind zum einen das Erzeugen des korrosiven Gases Chlorwasserstoff und zum anderen das aufwendige Entfernen von Wasser.

Die Verwendung der Phosphite in großtechnischen Prozessen, z. B. als Ligand bei der Metallkatalysierten Hydroformylierung von Olefinen, macht es erforderlich, diese Verbindungen in ebenfalls großtechnischen Mengen herzustellen.

15 Es bestand daher der Bedarf, die bekannten Synthesen von Bisphosphiten mit Dioxaphosphorinon-Bausteinen dahingehend zu verbessern, dass sie sicher und einfacher auszuführen und für einen großtechnischen Prozess anwendbar werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von Bisphosphiten der

20 Formel I:



mit $R^1, R^2, R^3, R^4 = H$, aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aromatisch-aromatischer,
 25 aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl,

Br, I, $-\text{CF}_3$, $-\text{OR}^7$, $-\text{COR}^7$, $-\text{CO}_2\text{R}^7$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{SR}^7$, $-\text{SO}_2\text{R}^7$, $-\text{SOR}^7$, $-\text{SO}_3\text{R}^7$, $-\text{SO}_3\text{M}$,
 $-\text{SO}_2\text{NR}^7\text{R}^8$, NR^7R^8 , $\text{N}=\text{CR}^7\text{R}^8$, NH_2 , wobei R^1 bis R^4 eine gleiche oder unterschiedliche
Bedeutung besitzen und kovalent miteinander verknüpft sein können,

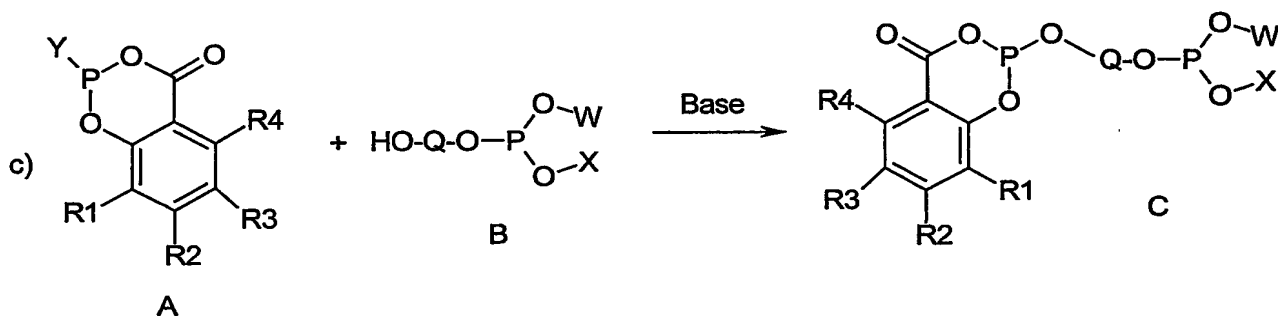
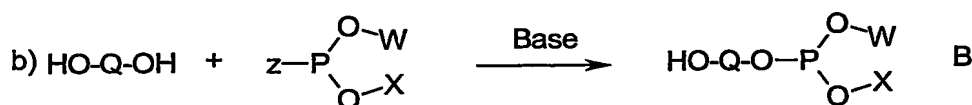
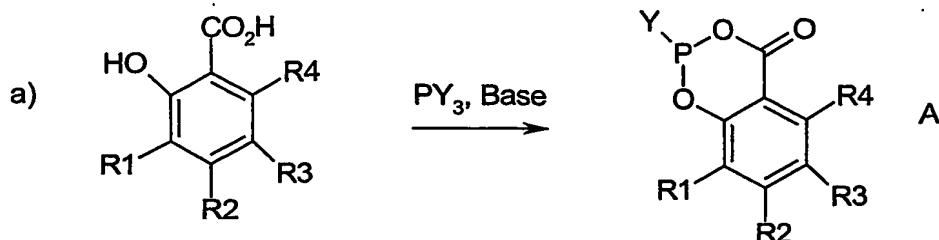
5 R^7 , $\text{R}^8 = \text{H}$, substituierter oder unsubstituierter, aliphatischer oder aromatischer
Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, mit gleicher oder
unterschiedlicher Bedeutung,

$\text{M} = \text{Alkalimetall-}, \text{Erdalkalimetall-}, \text{Ammonium-}, \text{Phosphoniumion}$

$\text{Q} = \text{zweiwertiger aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer,}$
aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoff-
rest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen,

$\text{Z}, \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

15 $\text{W}, \text{X} = \text{aliphatische, alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische, aliphatisch-}$
heterocyclische, aromatische, aromatisch-aromatische, aliphatisch-aromatische Kohlen-
wasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, die gleich oder unterschiedlich oder
kovalent miteinander verknüpft sein können, wobei die Reaktionssequenz



durchgeführt wird,

und die Reaktionsschritte a), b) und c) in aprotischen und unpolaren Lösungsmitteln durchgeführt werden.

5

Eine Aufarbeitung der Produkte nach den Reaktionsschritten a) – d) ist nicht erforderlich, es ist ausreichend, die ausgefallenen Feststoffe (Säure-Base-Addukt) abzufiltrieren und die so erhaltene Mischung ohne weitere Reinigung im folgenden Reaktionsschritt einzusetzen. Das erfindungsgemäße Verfahren kann daher diskontinuierlich oder kontinuierlich, z. B. in einer Rührkesselskaskade mit entsprechenden Filtereinrichtungen durchgeführt werden.

10

In den verwendeten aprotischen Lösemitteln wie z. B. Toluol sind die Halogenwasserstoff-Basen-Produkte unlöslich und fallen als Feststoff an bzw. im Idealfall aus der Lösung aus.

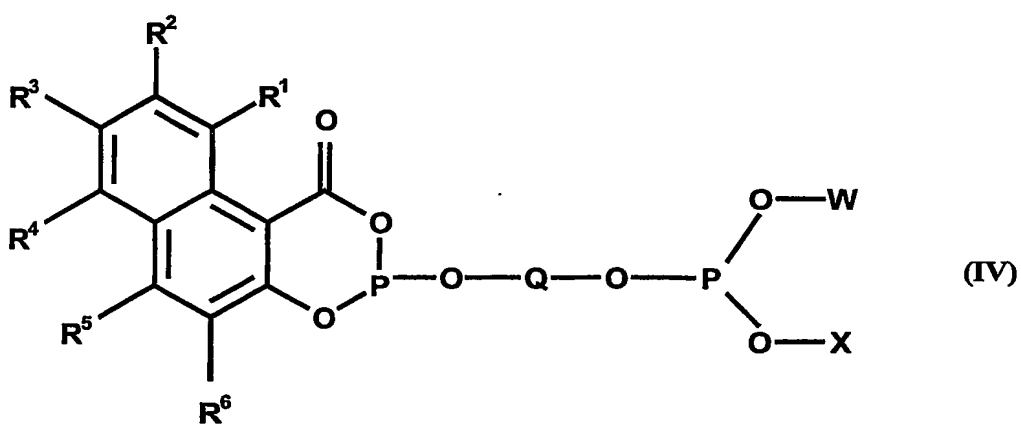
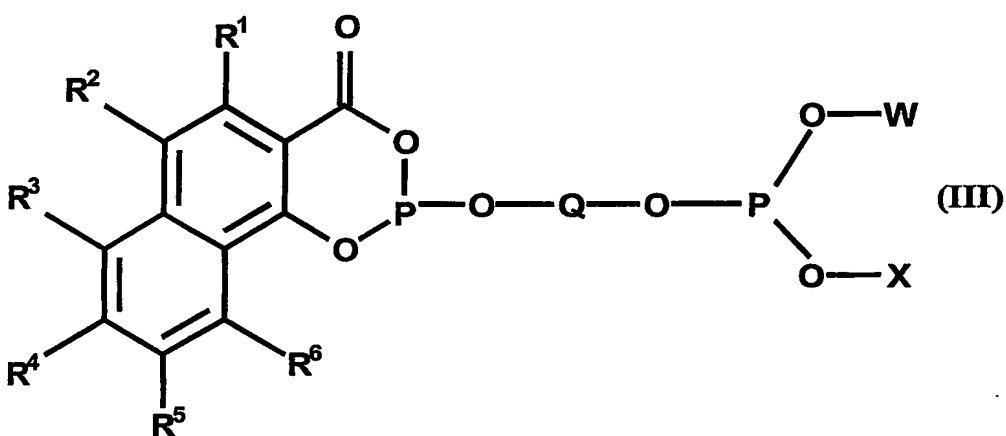
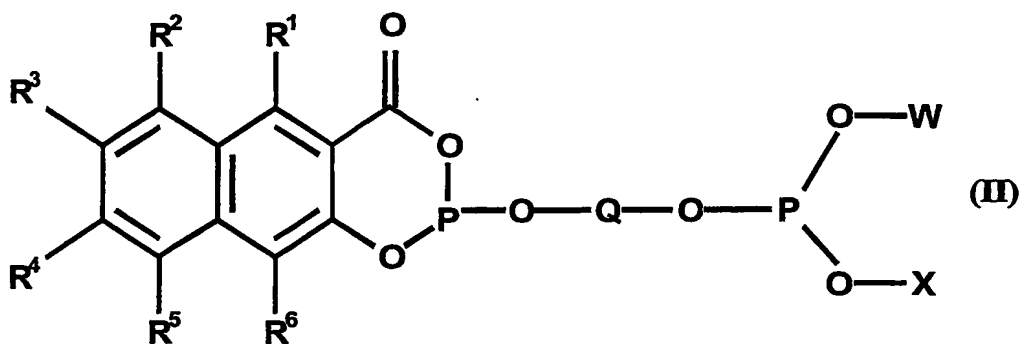
Das aprotische Lösungsmittel sollte so gewählt werden, das außer dem Säure-Base-Addukt
5 alle Produkte und Edukte in diesem Lösungsmittel löslich sind. Es ist jedoch möglich, dass auch die Zwischenprodukte A und/oder B nur schlecht löslich sind; diese Zwischenprodukte werden jedoch im Laufe der Reaktion in ein bevorzugtes gut lösliches Endprodukt umgesetzt.

Der Vorteil bei dieser Verfahrensweise ist, dass das unlösliche Halogenwasserstoff-Basen-Produkt durch einfache Filtration aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden kann, wobei das Zwischenprodukt-enhaltende Filtrat ohne Isolierung unverändert für die nächste Stufe eingesetzt werden kann. Im einfachsten Fall des Verfahrens muss erst das Endprodukt isoliert und gereinigt werden. Da im Vergleich zur eigentlichen Reaktion die Schritte der Isolierung und Reinigung einen größeren Zeitraum beanspruchen, kann bei dieser Verfahrensweise Zeit
15 und somit Kosten gespart werden.

Als Base werden in Verfahren gemäß der Erfindung bevorzugt tertiäre Amine wie Tri-n-propylamin, Diisopropylisobutylamin, N-Cyclohexalldimethylamine, N-Methylmorpholin, N-Methylpiperidin, N-Methylpyrrolidin, N,N,N,N-Tetramethylethyldiamin, DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undecen-7),
20 DBN (1,5-Diazabicyclo[4.3.9]non-5-en, bevorzugt Triethylamin eingesetzt.

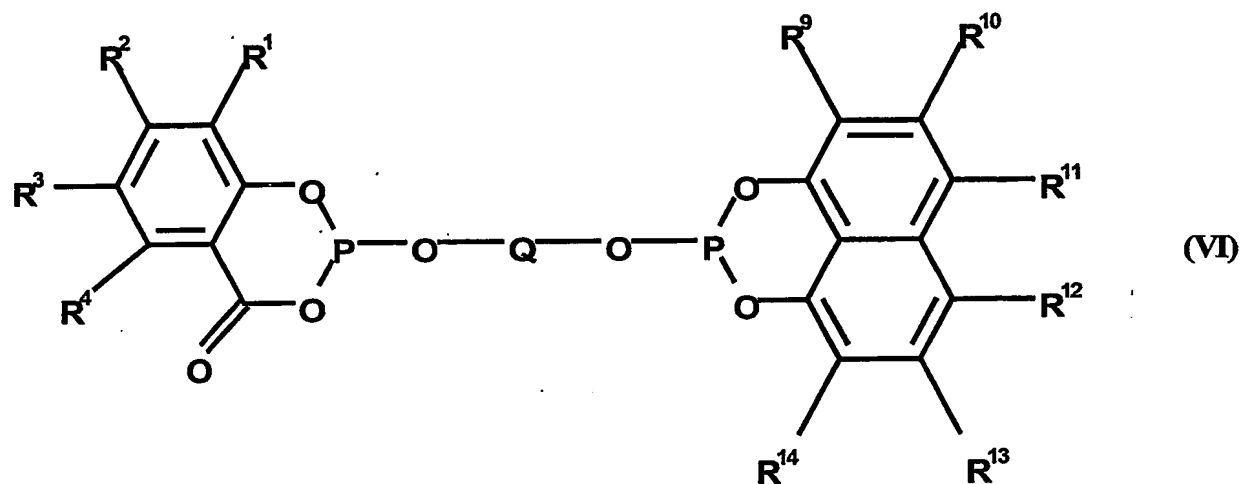
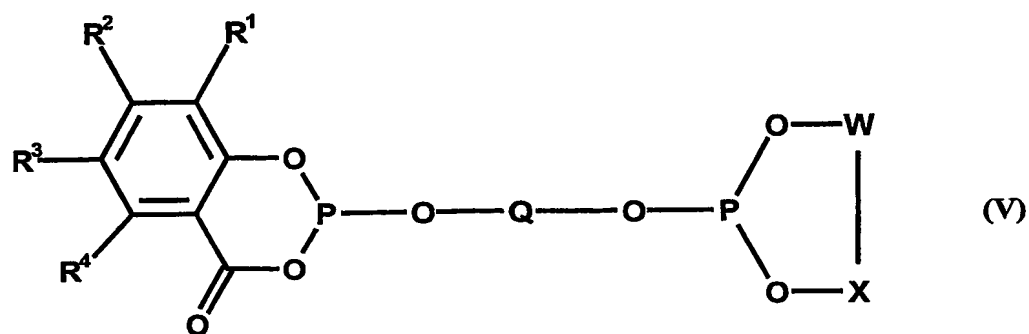
Bevorzugte Lösungsmittel sind Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol, Cyclohexan.

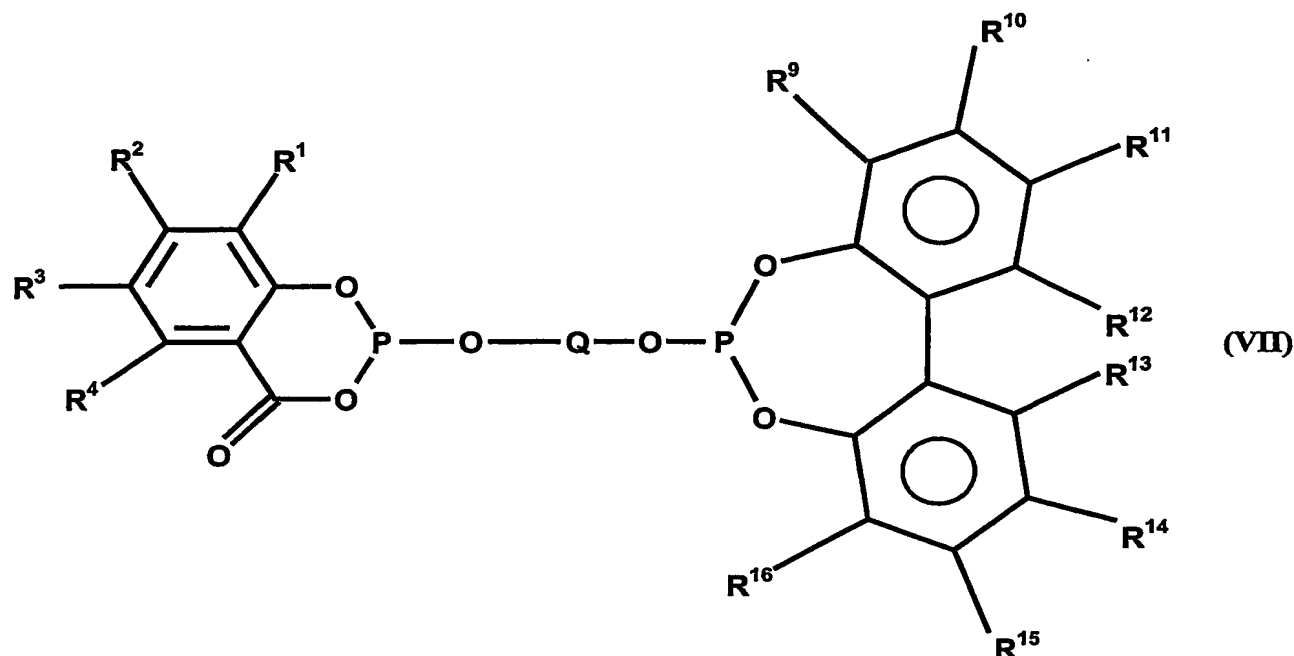
25 Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst auch die Herstellung von Verbindungen, bei denen zwei der Reste R^1 bis R^4 in Formel I benzanneliert sind, d. h. jeweils R^1 und R^2 , R^2 und R^3 oder R^3 und R^4 können über einen aromatischen Ring miteinander verknüpft sein. Es sind somit drei Isomere realisierbar, die auch als Ligandensystem getrennt oder miteinander verwendet werden können. Die erfindungsgemäß hergestellten Bisphosphite der Formel I
30 können daher auch Verbindungen gemäß den Formeln II, III und IV sein.



Die Bedeutungen der Reste R^1 bis R^6 entsprechen denen der für Formel I definierten Bedeutungen für R^1 bis R^4 . Es ist möglich, dass diese Reste wiederum eine kovalente Verknüpfung miteinander aufweisen bzw. benzanneliert sind.

Mit den erfindungsgemäßen Verfahren können auch Bisphosphite der Formeln V, VI und VII hergestellt werden.





wobei W und X aliphatische, alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische, aliphatisch-heterocyclische, aromatische, aromatisch-aromatische, aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen bedeuten, X und W gleich oder

5 unterschiedlich oder kovalent mit einander verknüpft sein können

und $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ und Q die bereits genannten Bedeutungen besitzen.

$R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}$ stehen für H, aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aromatisch-aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I, $-CF_3$, $-OR^{25}$, $-COR^{25}$, $-CO_2R^{25}$, $-CO_2M$, $-SR^{25}$, $-SO_2R^{25}$, $-SOR^{25}$, $-SO_3R^{25}$, $-SO_3M$, $-SO_2NR^{25}R^{26}$, $NR^{25}R^{26}$, $N=CR^{25}R^{26}$, NH_2 , wobei R^9 bis R^{16} eine gleiche oder unterschiedliche Bedeutung besitzen und kovalent miteinander verknüpft sein können.

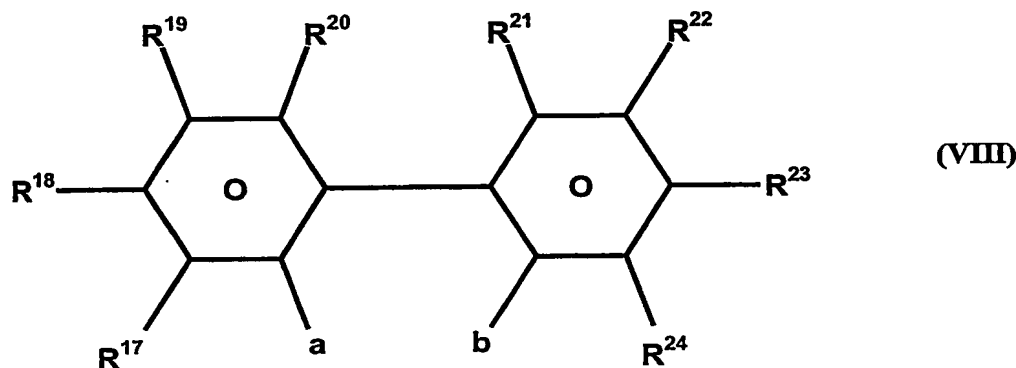
M steht für ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, oder Phosphoniumion.

15 R^{25} und R^{26} können gleich oder unterschiedlich sein und jeweils für H, substituierte oder unsubstituierte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, mit gleicher oder unterschiedlicher Bedeutung stehen.

Beispiele für Q sind bivalente Kohlenwasserstoffreste, die aliphatisch, alicyclisch, aliphatisch-alicyclisch, heterocyclisch, aliphatisch-heterocyclisch, aromatisch, aromatisch-aromatisch oder aliphatisch-aromatisch sein können. Gegebenenfalls vorhandene Ringsysteme können ihrerseits mit den oben genannten Kohlenwasserstoffresten substituiert sein. In offenkettigen
 5 Strukturelementen können eine oder mehrere Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel und/oder NR^1 und/oder NH und/oder eine oder mehrere CH -Gruppen durch Stickstoff ersetzt sein.

Bevorzugt steht Q für bivalente Reste, die aromatische Gruppen enthalten. Q kann beispielsweise ein Phenylenrest, Naphthylenrest, ein zweiwertiger Bisarylenrest oder ein bivalenter Rest eines Diphenylethers sein. Weiterhin kann Q die allgemeine Struktur $-\text{Ar}-\text{V}-\text{Ar}-$ haben. Darin bedeutet Ar einen mono- oder oligocyclischen bivalenten aromatischen Rest. V steht entweder für eine direkte Bindung oder für eine gegebenenfalls substituierte Methylengruppe $-\text{CR}^{27}\text{R}^{28}-$, wobei R^{27} und R^{28} für Wasserstoff und/oder aliphatische
 15 und/oder aromatische Reste mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen stehen, die darüber hinaus Heteroatome enthalten können. Weiterhin können die Reste R^{27} und R^{28} zu einem oder mehreren Ringen verknüpft sein, d. h. eine kovalente Bindung aufweisen.

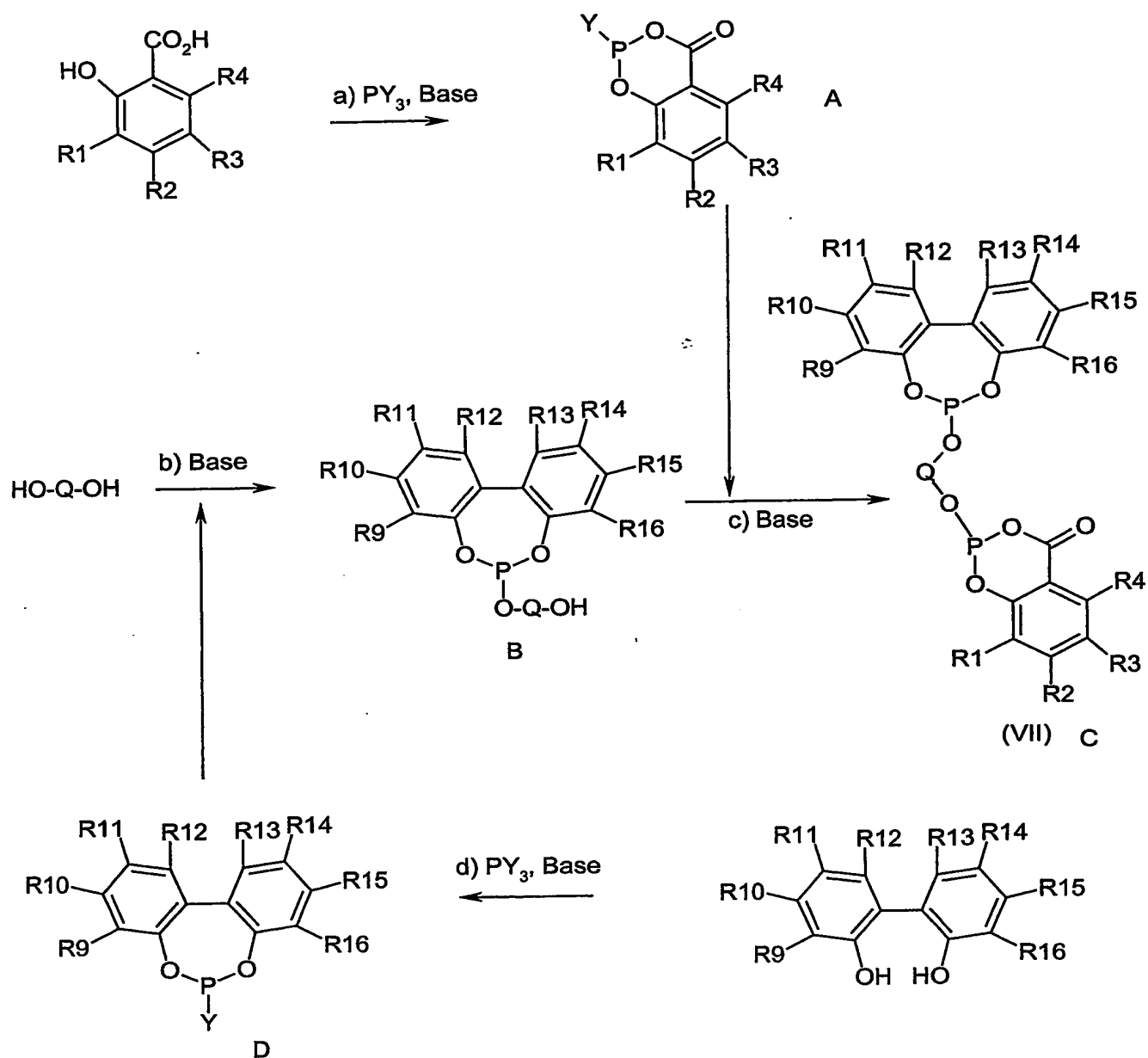
Von den Bisphosphiten nach den allgemeinen Formeln I, II, III, IV, V, VI und VII sind
 20 diejenigen besonders bevorzugt, bei denen der Rest Q für einen Kohlenwasserstoffrest (Bisarylenrest) nach der allgemeinen Formel VIII steht



mit

$R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24} = H$, aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatisch-aromatischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I, - CF_3 , - OR^{25} , - COR^{25} , - CO_2R^{25} , - CO_2M , - SR^{25} , - SO_2R^{25} , - SOR^{25} , - SO_3R^{25} , - SO_3M ,
5 - $SO_2NR^{25}R^{26}$, $NR^{25}R^{26}$, $N=CR^{25}R^{26}$, NH_2 , wobei R^{17} bis R^{24} eine gleiche oder unterschiedliche Bedeutung besitzen und kovalent miteinander verknüpft sein können,
 $R^{25}, R^{26} = H$, substituierter oder unsubstituierter, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen,
 $M =$ Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, Phosphoniumion,
wobei die Positionen a und b als Anknüpfungspunkte dieses Substituenten im Strukturelement O-Q-O in den Verbindungen der Formeln I bis VII stehen.

Die folgende Reaktionssequenz soll das erfindungsgemäße Verfahren am Beispiel der Verbindung VII verdeutlichen,



wobei R^1 bis R^4 und R^9 bis R^{16} die obengenannten Bedeutungen besitzen, PY_3 Phosphortrichlorid, Phosphortribromid oder Phosphortriiodid sein kann und mit Basen ein tertiäres Amin wie Triethylamin gemeint ist.

5

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung besitzen W und X eine kovalente Verknüpfung und das in Reaktionsschritt c) eingesetzte entsprechende Edukt gemäß

Reaktionsschritt d) wird mit einem aprotischen und unpolaren Lösungsmittel gemäß aus folgendem Schema b) hergestellt.



5

Alternativ zu dieser Route ist es möglich, dass zunächst das Zwischenprodukt A mit dem Diol HO-Q-OH reagiert und anschließend das Zwischenprodukt B eingebracht wird.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Lösemittel sind selbstverständlich gegenüber den Reaktanden inert. Sie müssen so ausgewählt werden, dass sie zum einen die Reaktanden ausreichend gut lösen und zum anderen das entstehende Halogenwasserstoff-Produkt nicht lösen, so dass dieses Nebenprodukt während der Reaktion ausfällt. Diese Anforderungen werden von aprotischen und unpolaren Lösemittel wie Toluol erfüllt.

Die eingesetzten Lösemittel müssen weitestgehend wasser- und sauerstofffrei sein, dabei werden Lösemittel mit einem Wassergehalt von 0 – 500 ppm bevorzugt, besonders bevorzugt von 0 – 250 ppm. Der Wassergehalt kann beispielsweise durch das Verfahren nach Karl Fischer bestimmt werden.

Die Trocknung des Lösemittel kann durch Destillation des Lösemittels über ein geeignetes Trockenmittel oder durch Durchströmen des Lösemittels durch eine beispielsweise mit Molekularsieb 4 Å gefüllte Kartusche oder Säule geschehen.

Die Verfahrensschritte a), b), c) und d) laufen vorzugsweise bei Temperaturen von –80 °C bis 150 °C ab; in den meisten Fällen hat es sich bewährt, bei Temperaturen von –20 °C bis 110 °C, besonders bevorzugt bei 0°C bis 80 °C, zu arbeiten.

Das Halogenwasserstoff-Base-Addukt wird aus dem Reaktionsgemisch durch Filtration nach mindestens einem, bevorzugt nach jedem, der Reaktionsschritte a), b), c) oder d) entfernt.

Dabei werden feste Bestandteile aus der Lösung beim Durchströmen einer porösen Schicht, dem Filtermittel, das für die Lösung durchlässig ist und den Feststoff zurückhält. Methoden der Filtration sind in C. Alt, Filtration, Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1972, Bd.B2, Kapitel 9 und 10 zusammengefasst.

5

Zur Überprüfung der Verfahrensschritte a), b), c) und d) kommen allgemeine Analytikmethoden in Frage, wie Massenspektroskopie (MS), mit Massenspektroskopie-gekoppelte oder ungekoppelte Gaschromatographie (GC/MS oder GC), mit Massenspektroskopie-gekoppelte oder ungekoppelte Flüssigchromatographie (LC/MS oder MS) oder Kernresonanzspektroskopie (NMR).

Die Verfahrensschritte a), b), c) und d) werden unter Schutzgas, wie Stickstoff oder Argon aufgrund der Oxidationsempfindlichkeiten der Reaktanden durchgeführt.

- 15 Die Verfahrensschritte b) und c) können im Eintopf-Verfahren nacheinander ohne Unterbrechung durchgeführt werden, so dass die Anzahl der Verfahrensschritte minimiert werden kann.

Beispiele

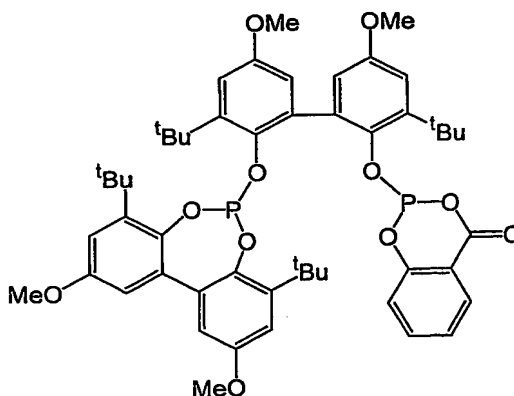
20

Die nachfolgenden Beispieln wurde mit Hilfe der Standard-Schlenk-Technik durchgeführt, obgleich die Synthese auch im kg-Maßstab möglich ist.

Beispiel 1

- 25 Herstellung von Verbindung 1

30



Verfahrensschritt a)

In einem 500 ml Schlenkrohr werden 23,4 g (0,17 mol) Salicylsäure mit 170 ml Toluol versetzt. In einem 500 ml Schlenkrohr gibt man nacheinander unter Rühren 50 ml Toluol, 71,0 ml (51,6 g; 0,51 mol) Triethylamin und 14,8 ml (23,3 g; 0,17 mol) Phosphortrichlorid hinzu. Diese Lösung wird unter Rühren bei 0 bis 4 °C innerhalb von 40 min tropfenweise zu der Salicylsäure-Toluol-Mischung gegeben. Nach vollendeter Zugabe wird innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fällt das entstehende Triethylammoniumchlorid als weißer Feststoff aus, dieser über eine Fritte abgetrennt wird. Das Filtrat wird per GC/MS analysiert und bis zur weiteren Umsetzung beim Verfahrensschritt d) aufbewahrt.

Verfahrensschritt b)

35,8 g (0,1 mol) 3,3'-Tertiärbutyl-2,2'-dihydroxy-5,5'-dimethoxybiphenyl werden mit 180 ml Toluol und 46 ml (= 33,4 g; 0,33 mol) Triethylamin versetzt und unter Rühren gelöst. Diese Lösung wird unter Rühren tropfenweise innerhalb von 1 h 30 min bei einer Temperatur von 0 bis 4 °C zu einer Lösung von 8,77 ml (= 13,8 g; 0,1 mol) Phosphortrichlorid in 80 ml Toluol gegeben. Nach vollendeter Zugabe wird innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fällt das entstehende Triethylammoniumchlorid als weißer Feststoff aus. Dieser wird mit Hilfe einer Fritte abgetrennt, das Filtrat wird per GC/MS analysiert und bis zur weiteren Umsetzung beim Verfahrensschritt c) aufbewahrt.

Verfahrensschritt c)

In einem 1 l Schlenkrohr werden 35,8 g (0,1 mol) 3,3'-Tertiärbutyl-2,2'-dihydroxy-5,5'-dimethoxybiphenyl in 300 ml Toluol und 13,9 ml (= 10,12 g; 0,1 mol) Triethylamin unter Rühren gelöst. Zu dieser Lösung wird die im Verfahrensschritt b) hergestellte, das Zwischenprodukt **B** enthaltende Lösung bei Raumtemperatur innerhalb von 2 h tropfenweise zugegeben. Nach vollendeter Zugabe werden noch weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei Triethylammoniumchlorid als weißer Feststoff ausfällt. Zur Prüfung auf vollständigen Umsatz wird die Lösung der Reaktionsmischung mittels LC/MS untersucht. Haben sich die Ausgangsverbindungen noch nicht vollständig umgesetzt, wird das

Reaktionsgemisch für 2 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird das ausgefallene Triethylammoniumchlorid über eine Fritte abfiltriert und das Filtrat zur weiteren Verarbeitung im Verfahrensschritt d) aufbewahrt.

5 Verfahrensschritt d)

Zu dem Filtrat aus dem Verfahrensschritt c), das das Zwischenprodukt C enthält, werden 15,9 ml (= 11,57 g; 0,11 mol) Triethylamin gegeben. Zu dieser Lösung wird bei 0 °C innerhalb von 2,5 h tropfenweise das Filtrat aus dem Verfahrensschritt a), das das Zwischenprodukt A enthält, zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und noch weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird das ausgefallene Triethylammoniumchlorid über eine Fritte abfiltriert. Nachdem das Lösemittel des Filtrats im Ölpumpenvakuum abdestilliert ist, wird der Rückstand mit 400 ml Acetonitril aufgeschlämmt, das Produkt über eine Fritte abfiltriert, der Rückstand zweimal mit 50 ml Acetonitril gewaschen und schließlich im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Gesamtausbeute: 40 – 60 % (bezogen auf die Biphenyl-Verbindung)

Reinheit (^{31}P -NMR): > 99 %

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): δ 119.2 (m); 119.8 (m); 139.5 (m); 140.1 (m);

^1H -NMR (CD_2Cl_2): 1.02..1.26 (36 H); 3.67..3.74 (12 H); 6.43..7.99 (12 H);

FAB-MS: m/e 911 (100%, M^+), 744 (18%), 387 (13%).

Beispiel 2

Verfahrensschritte a) und d) wie Beispiel 1.

25 Verfahrensschritt b) und c):

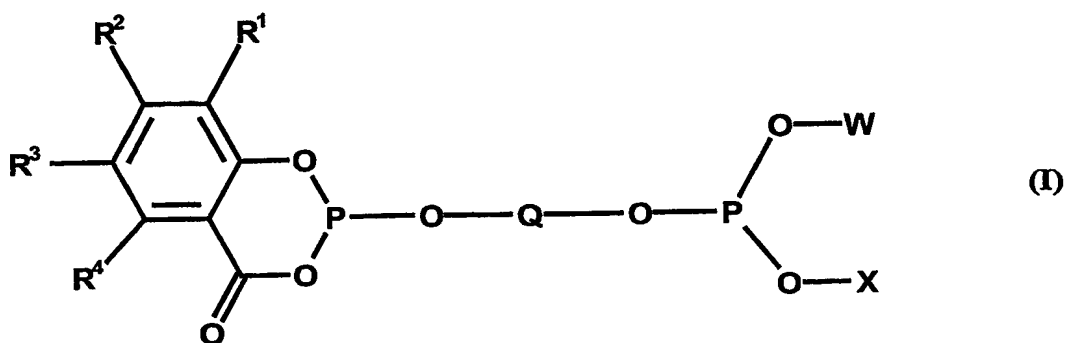
In einen 1 l Schlenkrohr werden 71,6 g (0,2 mol) 3,3'-Tertiärbutyl-2,2'-dihydroxy-5,5'-dimethoxybisphenol in 450 ml Toluol und 59,9 ml (0,43 mol) Triethylamin unter Rühren gelöst. Die Hälfte dieser Lösung wird unter Rühren tropfenweise innerhalb von 1 h 30 min bei -20 °C zu einer Lösung von 8,77 ml (0,1 mol) Phosphortrichlorid in 80 ml Toluol gegeben.

Nach vollendeter Zugabe wird innerhalb von 2 h auf 0 - 4 °C erwärmt und weiter 2 h gerührt. Zu dieser Lösung wird innerhalb von 1 h 30 min bei 0 - 4 °C die 2. Hälfte der Bis-

- phenyl/Triethylamin-Lösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 2 h gerührt. Zur Prüfung auf vollständigen Umsatz wird die Lösung der Reaktionsmischung mittels LC/MS untersucht. Haben sich die Ausgangsverbindungen noch nicht vollständig umgesetzt, wird das Reaktionsgemisch für 2 h auf 80 °C erhitzt. Nach
- 5 Abkühlung auf Raumtemperatur wird das ausgefallene Triethylammoniumchlorid über eine Fritte abfiltriert und das Filtrat zur weiteren Verarbeitung im Verfahrensschritt d) aufbewahrt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Bisphosphiten der Formel I



mit $R^1, R^2, R^3, R^4 = H$, aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aromatisch-aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I, $-CF_3$, $-OR^7$, $-COR^7$, $-CO_2R^7$, $-CO_2M$, $-SR^7$, $-SO_2R^7$, $-SOR^7$, $-SO_3R^7$, $-SO_3M$, $-SO_2NR^7R^8$, NR^7R^8 , $N=CR^7R^8$, NH_2 , wobei R^1 bis R^4 eine gleiche oder unterschiedliche Bedeutung besitzen und kovalent miteinander verknüpft sein können,

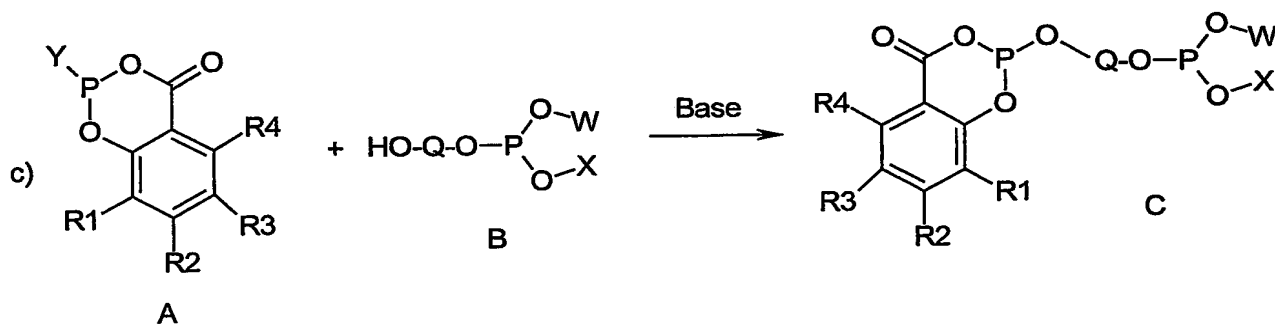
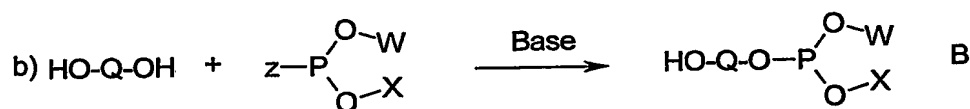
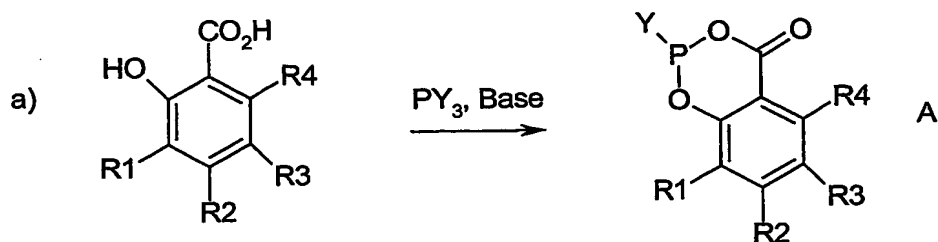
$R^7, R^8 = H$, substituierter oder unsubstituierter, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, mit gleicher oder unterschiedlicher Bedeutung,

M = Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, Phosphoniumion

Q = zweiwertiger aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen,

Z, Y = Cl, Br, I

W, X = aliphatische, alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische, aliphatisch-heterocyclische, aromatische, aromatisch-aromatische, aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, die gleich oder unterschiedlich oder kovalent miteinander verknüpft sein können, wobei die Reaktionssequenz



durchgeführt wird,

5

dadurch gekennzeichnet,

dass die Reaktionsschritte a), b) und c) in aprotischen und unpolaren Lösungsmitteln durchgeführt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

10

dadurch gekennzeichnet,

dass als Base tertiäre Amine eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

dass als aprotisches und unpolares Lösungsmittel Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Cyclohexan eingesetzt werden.

5

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet,

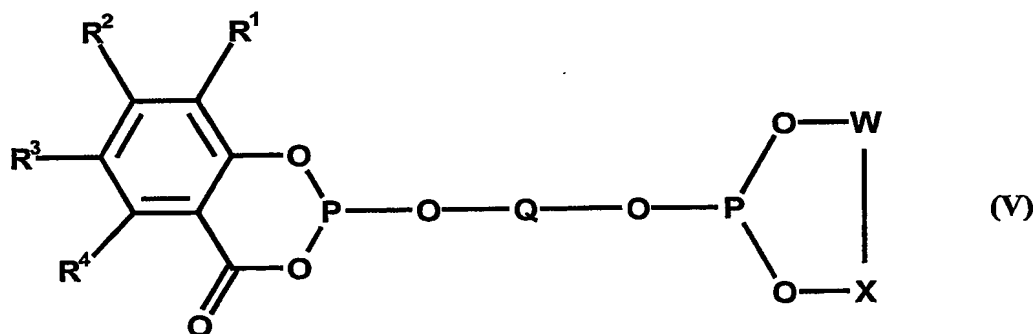
dass das Addukt $\text{Base} \bullet \text{HY}$ bzw. $\text{Base} \bullet \text{HZ}$ nach mindestens einem der Reaktionsschritte a), b) oder c) abfiltriert wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass W und X aliphatische, alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische, aliphatisch-heterocyclische, aromatische, aromatisch-aromatische, aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, mit einer kovalenten Verknüpfung gemäß Formel V

15



(V)

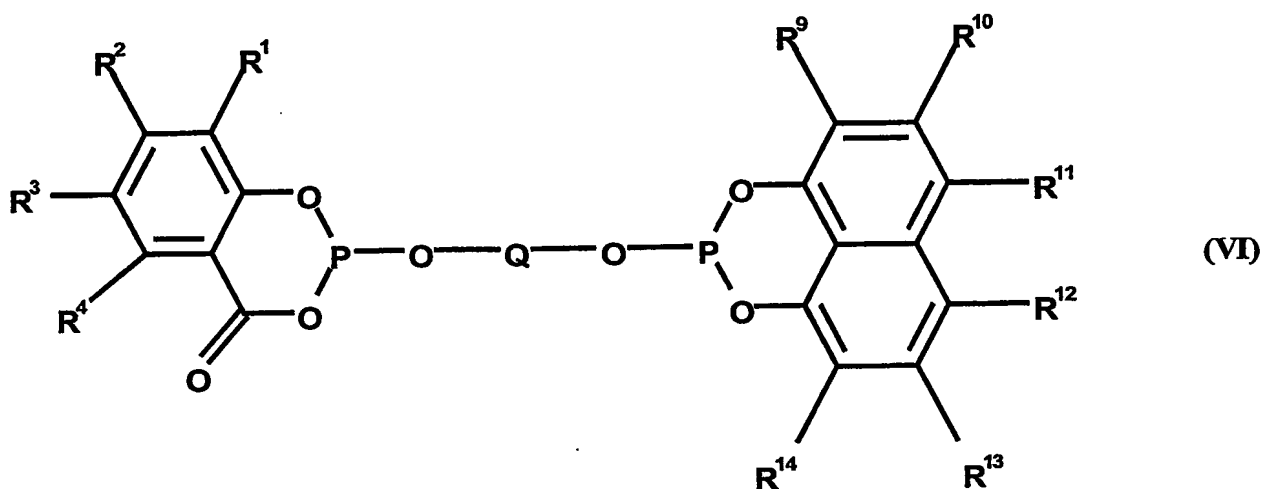
20

sind und R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und Q die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen und Maßgaben besitzen.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass W und X aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen mit kovalenten Verknüpfungen gemäß Formel VI



sind,

mit $R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14} = H$, aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatisch-aromatischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I, $-CF_3$, $-OR^{25}$, $-COR^{25}$, $-CO_2R^{25}$, $-CO_2M$, $-SR^{25}$, $-SO_2R^{25}$, $-SOR^{25}$, $-SO_3R^{25}$, $-SO_3M$, $-SO_2NR^{25}R^{26}$, $NR^{25}R^{26}$, $N=CR^{25}R^{26}$, NH_2 , wobei R^9 bis R^{14} eine gleiche oder unterschiedliche Bedeutung besitzen und kovalent miteinander verknüpft sein können, $R^{25}, R^{26} = H$, substituierter oder unsubstituierter, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, mit gleicher oder unterschiedlicher Bedeutung,

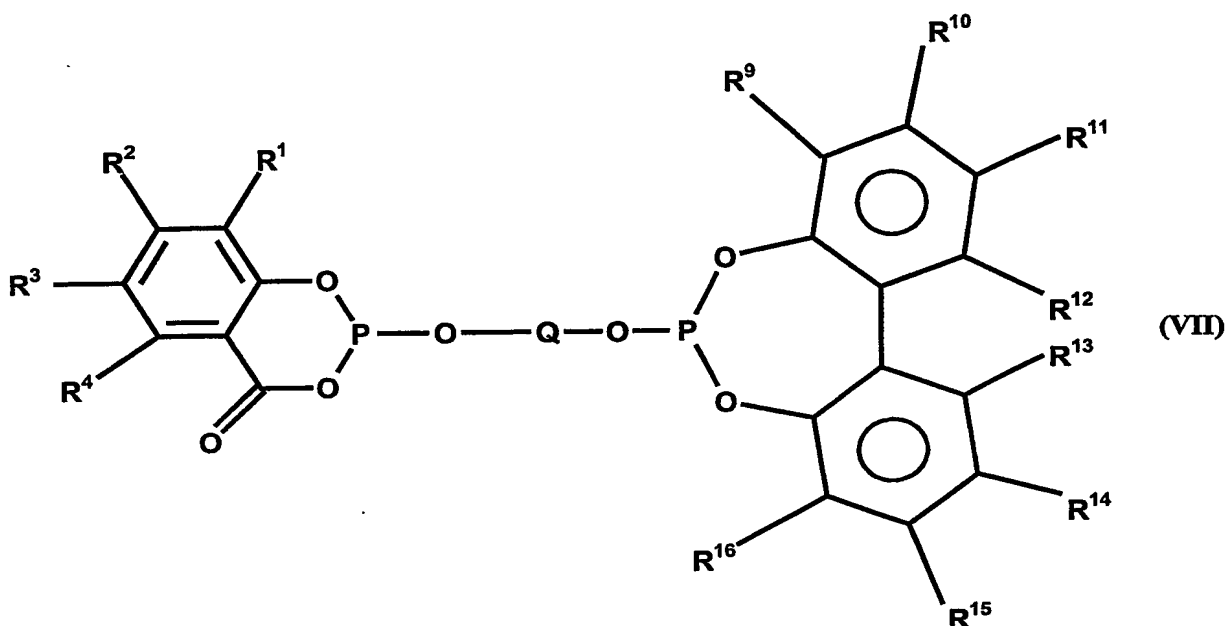
$M =$ Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, Phosphoniumion und

R^1, R^2, R^3, R^4 und Q die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen und Maßgaben besitzen.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass W und X aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen mit einer kovalenten Verknüpfung gemäß Formel VII



sind,

mit $R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16} = H$, aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aromatisch-aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I, $-CF_3$, $-OR^{25}$, $-COR^{25}$, $-CO_2R^{25}$, $-CO_2M$, $-SR^{25}$, $-SO_2R^{25}$, $-SOR^{25}$, $-SO_3R^{25}$, $-SO_3M$, $-SO_2NR^{25}R^{26}$, $NR^{25}R^{26}$, $N=CR^{25}R^{26}$, NH_2 , wobei R^9 bis R^{16} eine gleiche oder unterschiedliche Bedeutung besitzen und kovalent miteinander verknüpft sein können,

$R^{25}, R^{26} = H$, substituierter oder unsubstituierter, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, mit gleicher oder unterschiedlicher Bedeutung,

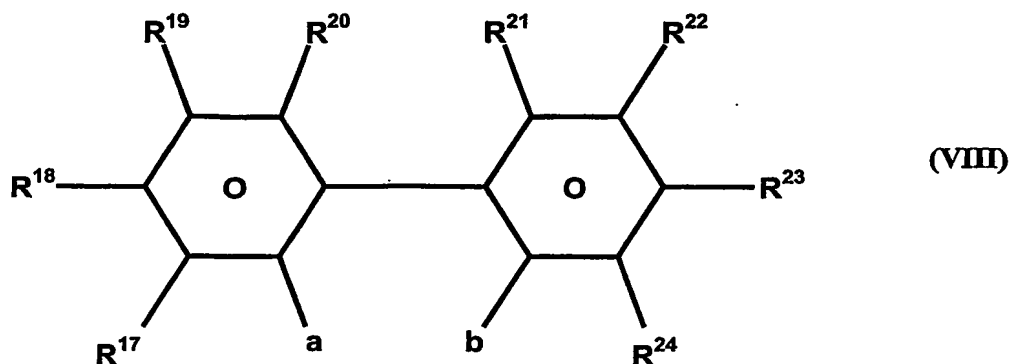
$M = \text{Alkalimetall-}, \text{Erdalkalimetall-}, \text{Ammonium-}, \text{Phosphoniumion und}$

R^1, R^2, R^3, R^4 und Q die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen und Maßgaben besitzen.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Q ein Kohlenwasserstoffrest gemäß Formel VIII



ist,

mit $R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24} = H$, aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatisch-aromatischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I, $-CF_3$, $-OR^{25}$, $-COR^{25}$, $-CO_2R^{25}$, $-CO_2M$, $-SR^{25}$, $-SO_2R^{25}$, $-SOR^{25}$, $-SO_3R^{25}$, $-SO_3M$, $-SO_2NR^{25}R^{26}$, $NR^{25}R^{26}$, $N=CR^{25}R^{26}$, NH_2 , wobei R^{17} bis R^{24} eine gleiche oder unterschiedliche Bedeutung besitzen und kovalent miteinander verknüpft sein können,

$R^{25}, R^{26} = H$, substituierter oder unsubstituierter, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen,

$M = \text{Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, Phosphoniumion}$

wobei die Positionen a und b als Anknüpfungspunkte dienen.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet,

X und W eine kovalente Verknüpfung aufweisen und das in Reaktionsschritt c) eingesetzte entsprechende Edukt gemäß Reaktionsschritt d) in einem aprotischen und unpolaren Lösungsmittel hergestellt wird



Zusammenfassung:

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Bisphosphiten, die Dioxaphosphorinon-Bausteine enthalten.